

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-221526

(43)公開日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220/28	MMB	7824-4 J	C 0 8 F 220/28	MMB
220/06	MLR		220/06	MLR
220/18	MMC		220/18	MMC
C 0 9 D 133/14	P F Y		C 0 9 D 133/14	P F Y
G 0 3 F 7/039	5 0 1		G 0 3 F 7/039	5 0 1

審査請求 有 請求項の数 4 OL (全 16 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平8-309742
(22)出願日	平成8年(1996)11月20日
(31)優先権主張番号	特願平7-322039
(32)優先日	平7(1995)12月11日
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(72)発明者	岩佐 繁之 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(72)発明者	前田 勝美 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(72)発明者	中野 嘉一郎 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(74)代理人	弁理士 京本 直樹 (外2名) 最終頁に統く

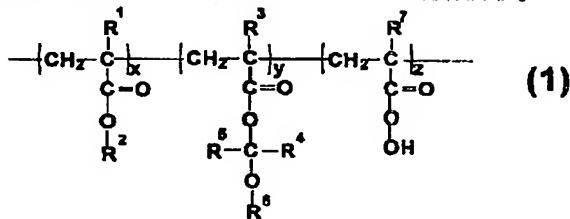
(54)【発明の名称】 高分子化合物、それを用いた感光性樹脂組成物およびパターン形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 遠紫外線領域の放射線を光源とするリソグラフィー工程に用いることができ、高い解像性が得られ、また熱安定性も良い感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で表される高分子化合物と、露光によって酸を発生する化合物を含有する感光性樹脂組成物およびそれを用いたパターン形成方法。

素基、 $x + y + z = 1$ 、 x は0.1~0.9、 y は0.1~0.7、 z は0~0.7を表す。また、高分子化合物の重量平均分子量は1000~1000000である。)



(上式において、 R^1 、 R^3 、 R^7 は水素原子あるいはメチル基、 R^2 は炭素数7~13の有橋環式炭化水素基、 R^4 は水素原子または炭素数1~2の炭化水素基、 R^5 は炭素数1~2の炭化水素基、 R^6 は炭素数1~12のアルコキシル基あるいは炭素数1~13のアシル基に置換されたあるいは無置換の炭素数1~12の炭化水

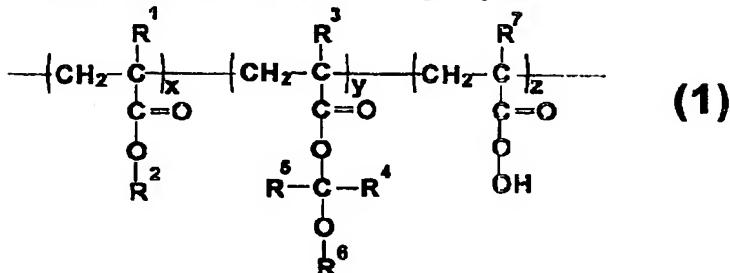
1

(2)

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で表される構造を有する高分子*



(上式において、R¹、R³、R⁷は水素原子あるいはメチル基、R²は炭素数7～13の有橋環式炭化水素基、R⁴は水素原子または炭素数1～2の炭化水素基、R⁵は炭素数1～2の炭化水素基、R⁶は炭素数1～12のアルコキシ基あるいは炭素数1～13のアシル基に置換されたあるいは無置換の炭素数1～12の炭化水素基、x+y+z=1、xは0.1～0.9、yは0.1～0.7、zは0～0.7を表す。また、高分子化合物の重量平均分子量は1000～1000000である。)

【請求項2】少なくとも請求項1に記載の一般式(1)で表される高分子化合物と露光により酸を発生する化合物を含有する感光性樹脂組成物であって、組成物中の含有率は、樹脂が75ないし99.8重量部であり、光酸発生剤が0.2ないし25重量部であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項3】基板上に特許請求項2の感光性樹脂組成物を使用して薄膜を形成し、180nm～220nmの波長の光で露光、現像過程を経てパターニングをおこなうことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項4】露光光がArFエキシマレーザ光であることを特徴とする特許請求項3に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】半導体素子製造における微細加工に用いられる感光性樹脂組成物およびパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】VLSIに代表されるサブミクロンオーダーの微細加工を必要とする各種電子デバイス製造の分野では、デバイスのより一層の高密度、高集積化が要求されている。そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィー技術に対する要求がますます厳しくなっている。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光の短波長化が知られている。例えば64Mピットまでの集積度のDRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)の製造には、高圧水銀灯のi線(波長=365nm

*子化合物。

【化1】

m)が光源として使用され、256Mピット(加工寸法が0.25μm以下)DRAMの量産プロセスには、より短波長のKrFエキシマレーザ(波長=248nm)が露光光源として検討されている。さらに、1Gピット(加工寸法が0.18μm以下)以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が必要とされており、ArFエキシマレーザ(193nm)の利用が考えられている(上野巧、岩柳隆夫、野々垣三郎、伊藤洋、C. グラント、ウイルソン(C. Grant Willson)共著、「短波長フォトレジスト材料—VLSIに向けた微細加工ー」、ぶんしん出版、1988年)。このためArF光を用いたフォトリソグラフィーに対応するレジストの開発が望まれている。このArF露光用レジストは、レーザ発振の原料であるガスの寿命が短いこと、レーザ装置自体が高価であるなどなどから、レーザのコストパフォーマンスの向上を満たす必要がある。このため、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化への要求が高い。レジストの高感度化の方法として、感光剤である光酸発生剤を利用した化学增幅型レジストが良く知られており、たとえば代表的な例としては、特公平2-27660号公報に記載されているトリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアーセナートとポリ(p-tert-ブロキシカルボニルオキシ-α-メチルスチレン)の組み合わせからなるレジストがある。化学增幅型レジストは現在KrFエキシマレーザ用レジストに広く用いられている[例えば、ヒロシ・イトー(Hiroshi Ito)、C. グラント、ウイルソン(C. Grant Willson)、アメリカン・ケミカル・ソサイアティ・シンポジウム・シリーズ(American Chemical Society Symposium Series)、242巻、11頁～23頁(1984年)]。化学增幅型レジストの特徴は、含有成分である、光照射により酸を発生させる物質である光酸発生剤が生成するプロトン酸を、露光後の加熱処理によりレジスト固相内を移動させ、当該酸によりレジスト樹脂などの化学変化を触媒反応的に数百倍～数千倍にも増幅されることである。このようにして光反応効率(一光子あたりの反応)が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。現在では開発されるレジストの大半が化学增幅型であり、露光光源の短波長化に

対応した高感度材料の開発には、化学增幅機構の採用が必須となっている。

【0003】

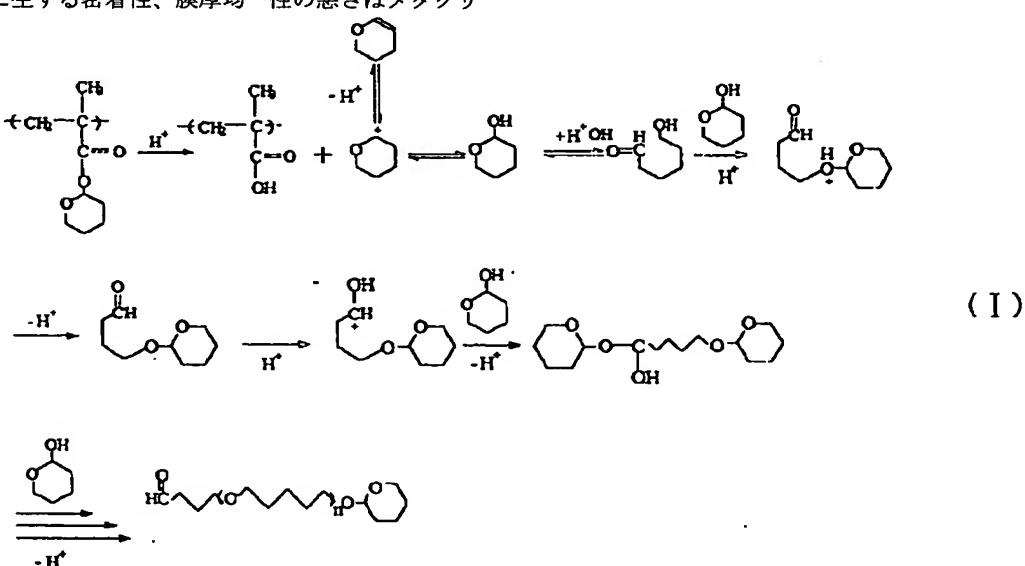
【発明が解決しようとする課題】K r Fエキシマレーザ(248 nm)より長波長の露光光を用いる従来のリソグラフィーにおいては、感光性樹脂組成物の樹脂成分はノボラック樹脂あるいはポリ(p-ビニルフェノール)などの構造単位中に芳香環を有する樹脂が利用されており、この芳香環のドライエッチング耐性により樹脂のエッチング耐性を維持できた。しかし、Ar Fエキシマレーザー(193 nm)等の波長220 nm以下の遠紫外線領域の放射線を光源とするリソグラフィー工程に用いられるレジストは、芳香環による光吸収が極めて強いため、芳香環を含まず且つエッチング耐性を有する脂環族炭化水素を有する樹脂が検討されている(例えば武智敏ら、ジャーナル オブ フォトポリマー サイエンス アンド テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology) 5巻(3号)、439頁~446頁(1992年)。しかし、脂環基の導入は、その強い疎水性のためレジストの疎水性が高くなり、形成した薄膜がシリコン基板との密着性が悪くなる、基板への塗布時に得られる膜厚の均一性が悪くなるという問題を起こす。その解決策としては、発明者らによるメタクリル酸単位を導入することが提案されている(トリシクロデカニルアクリレートとテトラヒドロピラニルメタクリレートとメタクリル酸の共重合体 [プロシーディングス・オブ・エス・ピ・アイ・イー (Proceedings of SPIE)、2428巻、433頁~444頁(1995年)])。

【0004】以上のように、193 nmに対し透明性を持ち、なおかつドライエッチング耐性を持つ高分子化合物として脂環基を導入したものを用いることにより、またこのために生ずる密着性、膜厚均一性の悪さはメタクリ

ル酸単位を導入することにより解決された。しかし、このようなレジスト用樹脂において酸により分解し、高分子化合物の極性を変化させる保護基には主にテトラヒドロピラニル基(K. ナカノ、K. マエダ、S. イワサ、T. オオフジ、E. ハセガワ、プロシーディングス・オブ・エス・ピ・アイ・イー (Proceedings of SPIE)、2428巻、433頁~444頁(1995年))やターシャルプチル基(ロバート・D. アレン(Robert D. Allen)、グレゴリー・M. ウォールラフ(Gregory M. Wallraff)、リチャード・A. デビエロ(Richard A. Diepietro)、ドナルド・C. ホファー(Donald C. Hofer)、ロデリック・R. クンツ(Roderick R. Kunz)、ジャーナル オブ フォトポリマー サイエンス サイエンス アンド テクノロジー (Journal of Photopolymer Science and Technology)、7巻、3号、507頁~516頁(1994年))が用いられている。しかし、テトラヒドロピラニ基は熱分解点が低く熱安定性が悪いという欠点を有している。また、テトラヒドロピラニル基は、ポリビニルフェノールの保護基として用いられる場合、副反応物のポリマーを形成することが知られている(T. サカミズら、ジャパンニーズ ジャーナル アプライド フィジックス (Journal of Applied Physics)、31巻、4288頁(1992年))。同様に、メタクリル酸等の保護基として用いる場合も反応式(I)のような経路で、副反応物のポリマーを形成することが容易に予想できる。よって、テトラヒドロピラニル基は、副生成物のポリマーを生成し、これが現像液への溶解を妨げレジストの解像度の低下をもたらし、さらに、レジスト残り(スカム)を生じさせるという欠点を持つ。

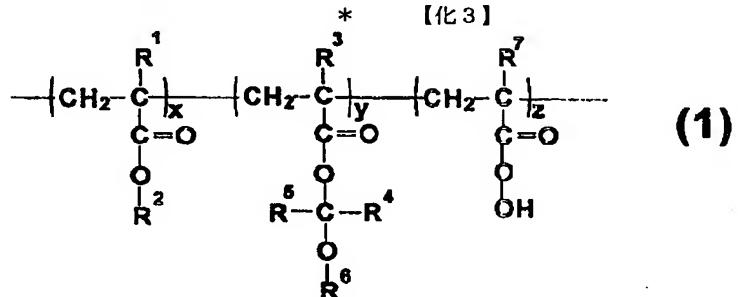
【0005】

【化2】



5

【0006】また、ターシャルブチル基に関しては、これを定量的に脱離させるためにはトリフレート酸のような強い酸を用いないと脱保護基反応は進行しない。このため、レジストに用いる光酸発生剤にはトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナートのようなトリフレート酸を生成するものに限られる。しかし、トリフレート酸は揮発性が高く、現像前にレジスト膜より蒸散しやすい。さらに強酸性であるため、空気中の塩基性化合物と容易に反応する。以上2点の理由により、トリフレート酸を用いる場合ではレジスト膜表面部位で酸が失活し有効量に満たさないため表面部位だけパターンが解像しない、いわゆる表面難溶化層が生成し易く、レジストの解像度を著しく劣化させる結果に陥り易い (S. A. MacDonald ら、Proceedings of SPIE 1446卷、2頁～12頁 (1991年))。

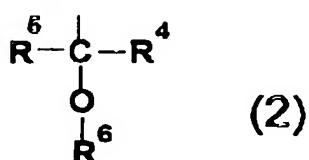


30 シエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、アセトキシエチル基、アダマンチルカルボニルオキシエチル基などが挙げられるが
 これだけに限定されるものではない)、 $x + y + z = 1$ 、 x は0.1~0.9、 y は0.1~0.7、 z は0~0.7を表す。また、この高分子化合物の重量平均分子量は1000~1000000である。)

その結果、先に述べた欠点を克服することができた。本発明の一般式(1)で表される高分子化合物において、一般式(2)で表される部位は酸により容易に分解し、高分子化合物の極性を変化させる。一般式(2)で表される部位は、加熱を伴った酸による分解反応により、アルコール、アルdehyドに分解し、高分子化合物はカルボン酸を生成する。

[0011]

[化4]



【0012】(一般式(2)において R^4 は水素原子またはメチル基、エチル基、 R^5 はメチル基、エチル基、

R^6 は炭素数1～12のアルコキシ基あるいは炭素数1～13のアシル基に置換されたあるいは無置換の炭素数1～12の炭化水素基（具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロベンテニル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基、アダマンチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチルオキシエチル基、ヘキシルオキシエチル基、ヘプチルオキシエチル基、シクロヘプチルオキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、シクロペニチルオキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、シクロオクチルオキシエチル基、ノリボルニルオキシエチル基、アダマンチルオキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、アセトキシエチル基、アダマンチルカルボニルオキシエチル基などが挙げられるがこれだけに限定されるものではない）を表す。）

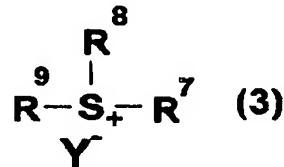
一般式(2)で表される部位は、電子供与性基であるアルコキシ基を有しており、さらに酸に対する立体障害が小さい。よって、反応部位に対し酸は近づきやすく、従来用いられているテトラヒドロピラニル基、ターシャルブチルと比較し分解反応は容易に進行する。従って、ターシャルブチル基やテトラヒドロピラニル基を用いた従来のArFエキシマレーザリソグラフィー用樹脂に比べ、低い露光量で解像が可能である。また、ターシャルブチル基の場合、脱保護反応効率が低いためトリフレート酸のような大きい酸強度を有する酸を生成する光酸発生剤を使用しなければ解像が出来なかった。しかし、トリフレート酸等強い酸を生成する光酸発生剤を用いた場合、表面難溶化効果の影響を受けやすく微細なパターンを加工しにくいため表面保護膜が必要である。しかし、本発明の感光性組成物の樹脂はトルエンスルホン酸等のトリフレート酸等に比べ弱い酸を生成する光酸発生剤を用いても解像可能である。また、従来のテトラヒドロピラニル基を用いた樹脂と異なりポリマーが副生成物として生成することはない。そのためレジスト残り（スカム）のない微細なレジストパターンを得ることができる。

【0013】本発明の感光性樹脂組成物の構成要素である光酸発生剤は、400nm以下、好ましくは180nm～220nmの範囲の光の照射により酸を発生する光酸発生剤であることが望ましく、なおかつ先に示した本発明における高分子化合物等との混合物が有機溶媒に十分に溶解し、かつその溶液がスピニコートなどの製膜法で均一な塗布膜が形成可能なものであれば、いかなる光酸発生剤でもよい。また、単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。

【0014】使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー (Journal of the Organic Chemistry)、43巻、15号、3055頁～3058頁(1978年)に記載されているJ. V. クリベロ (J.V. Crivello) らのトリフェニルスルホニウム塩誘導体、およびそれに代表される他のオニウム塩（例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩などの化合物）や、2、6-ジニトロベンジルエステル類 [T. ニーナン (T. Neenan) ら、プロシーディングス・オブ・エス・ピ・アイ・イー (Proceedings of SPIE)、1086巻、2頁～10頁(1989年)]、1、2、3-トリ (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン [タクミウエノら、プロシーディング・オブ・PME'89、講談社、413～424頁(1990年)]、平5-134416号公開特許公報で開示されたスルホサクシンイミドなどがある。その中でも一般式(3)、(4)で示す光酸発生剤を使用することがより好ましい。

【0015】

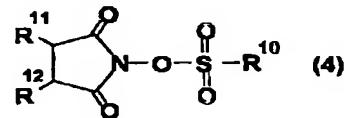
20 【化5】



【0016】（ただし、 R^7 および R^8 は直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基、 R^9 は直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基、2-オキソ環状アルキル基、あるいは2-オキソ直鎖状または分枝状アルキル基、Y⁻ は BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 CF_3COO^- 、 $C_1O_4^-$ あるいは $CF_3SO_3^-$ 等の対イオンである。）

【0017】

【化6】



40

【0018】（ただし、 R^{10} は直鎖状、分枝状、環状のアルキル基またはハロアルキル基、または置換または無置換の芳香環、R¹¹、R¹²は水素原子、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基またはハロアルキル基を表す。）

これは、K_rFエキシマレーザリソグラフィー用に多用されている光酸発生剤【例えばクリベロらの上記文献記載のトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート（以後TPSと略す）】は220nm以下の遠紫外線領域で極めて強い光吸収性を有するため、本発明における光酸発生剤として使用するにはその使用量が制

限される。ここで、例えばA r Fエキシマレーザ光の中心波長である193.4 nmにおける透過率を比較すると、TPSを全膜重量に対し1.5重量部含有するポリメチルメタクリレート塗布膜(膜厚1 μm)の透過率は、約50%であり、同様に5.5重量部含有する塗布膜の透過率は約6%であった。これに対し、一般式

(3)で示したスルホニウム塩誘導体のうち、例えばシクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナートを含有するポリメチルメタクリレート塗布膜の透過率は、5重量部含有するもので71%、さらに30重量部含有する塗布膜においても55%と高い透過率を示した。また一般式

(4)で示す光酸発生剤のうち、例えばN-ヒドロキシスクシミドトリフルオロメタンスルホナートを5重量部含有する塗布膜では約50%であった。このように一般式(3)、(4)で示した光酸発生剤はいずれも185.5~220 nmの遠紫外領域の光吸収が著しく少なく、露光光に対する透明性という点ではA r Fエキシマレーザリソグラフィー用レジストの構成成分としてさらに好適であることが明らかである。具体的には、2-オキソシクロヘキシルメチル(2-ノルボルニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシルスルホニルシクロヘキサン、ジメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、N-ヒドロキシスクシミドトリフルオロメタンスルホナート、N-ヒドロキシスクシミドトルエンスルホナートなどが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0019】本発明のフォトレジスト組成物において、光酸発生剤は単独でも用いられるが、2種以上を混合しても良い。光酸発生剤の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常0.2~25重量部、好ましくは0.5~15重量部である。この含有率が0.2重量部未満では本発明の感度が著しく低下し、パターンの形成が困難である。また25重量部を越えると、均一な塗布膜の形成が困難になり、さらに現像後には残さ(スカム)が発生し易くなるなどの問題が生ずる。また高分子化合物の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常75~99.8重量部、好ましくは85~99.5重量部である。本発明にて用いる溶剤として好ましいものは、高分子化合物と光酸発生剤からなる成分が充分に溶解し、かつその溶液がスピンドル法などの方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独で

も2種類以上を混合して用いても良い。具体的には、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソブロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0020】また本発明のフォトレジスト組成物の「基本的な」構成成分は、高分子化合物、光酸発生剤、溶剤であるが、必要に応じて溶解阻止剤、溶解促進剤、界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。

【0021】実施例で示すように本発明の感光性樹脂組成物の樹脂は熱安定性が高く、また本発明の感光性樹脂組成物を用いると、例えばA r Fエキシマレーザを露光光とした解像実験においてレジスト残りのない良好な矩形状の微細パターンが高感度で形成されることを確認した。

【0022】すなわち、本発明における感光性樹脂組成物は、180~220 nm以下の遠紫外線を露光光としたリソグラフィーにおいて、微細パターン形成用フォトレジストとして利用できる。

【0023】

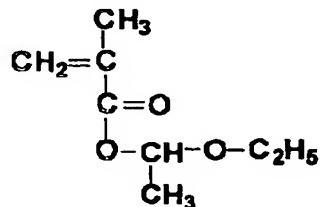
【発明の実施の形態】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

【0024】(合成例1)

エトキシエチルメタクリレートの合成

【0025】

【化7】



【0026】4つロフラスコ中でエチルビニルエーテル15.1 g (0.21 mol) とメタクリル酸20 g

11

(0. 23 mol) を塩化メチレン200ml中に溶解した。ここに、P-トルエンスルホン酸ピリジン塩0. 53 g (0. 0021 mol) を加え、攪拌し完全に溶解した後、室温で6時間放置した。その後、ジエチルエーテル200mlを加え、2. 5%水酸化ナトリウム水溶液で3回、水で6回洗浄した後、エーテル層を硫酸マグネシウム上で1晩乾燥した。硫酸マグネシウムをろ別した後、塩化メチレン層をエバポレートすることにより1-エトキシエチルメタクリレートを31. 8 g (収率96%) 得た。目的物の構造は、IRは島津製作所IR-470型、¹H-NMRはブルカー社AMX-400型により確認した。

IR (液膜法) (cm⁻¹) : 2950, 2880
(νc-H) 1720 (νc=O)、1640
(νc=c)、1170 (νc-O)

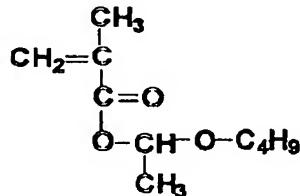
¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1. 15~1. 25 (t, 3H)、1. 4~1. 5 (w, 3H)、1. 92~1. 96 (s, 3H)、3. 4~3. 8 (m, 2H)、5. 59~5. 69 (w, 1H)、5. 98~6 (m, 1H)、6. 15~6. 25 (w, 1H)

(合成例2)

ブトキシエチルメタクリレートの合成

【0027】

【化8】



30

【0028】実施例1と同様にして、但し、エチルビニルエーテルに代え、ブチルビニルエーテル21 g (0. 21 mol) を用いて単量体の合成を行った。その結果、ブトキシエチルメタクリレートを36. 6 g (収率94%) 得た。

IR (液膜法) (cm⁻¹) : 2950, 2880 (νc-H) 1720 (νc=O)、1640 (νc=c)、1170 (νc-O)

¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 0. 75~1. 85 (m, 10H)、1. 92~1. 97 (s, 3H)、3. 42~3. 8 (m, 2H)、5. 59~5. 69 (w, 1H)、6. 00~6. 05 (m, 1H)、6. 15~6. 25 (w, 1H)

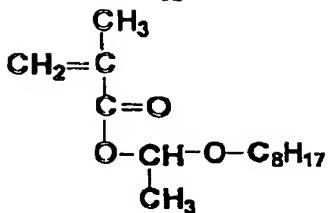
(合成例3)

オクチルオキシエチルメタクリレートの合成

【0029】

【化9】

12



【0030】実施例1と同様にして、但し、エチルビニルエーテルに代え、オクチルビニルエーテル32. 8 g (0. 21 mol) を用いて単量体の合成を行った。その結果、オクタノキシエチルメタクリレートを46. 2 g (収率91%) 得た。

IR (液膜法) (cm⁻¹) : 2950, 2880 (νc-H) 1720 (νc=O)、1640 (νc=c)、1170 (νc-O)

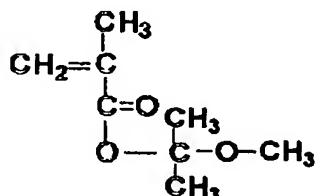
¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 0. 75~1. 85 (m, 18H)、1. 92~1. 97 (s, 3H)、3. 42~3. 8 (m, 2H)、5. 59~5. 69 (w, 1H)、6. 00~6. 05 (m, 1H)、6. 15~6. 25 (w, 1H)

(合成例4)

メキシプロピルメタクリレートの合成

【0031】

【化10】



30

【0032】合成例1と同様にして、但し、エチルビニルエーテルに代え、メチルプロペニルエーテル15. 1 g (0. 21 mol) を用いて単量体の合成を行った。その結果、メキシプロピルメタクリレート30. 5 g (収率92%) を得た。

IR (液膜法) (cm⁻¹) : 2950, 2880 (νc-H) 1720 (νc=O)、1640 (νc=c)、1170 (νc-O)

40 ¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1. 41~1. 5 (s, 6H)、1. 9~1. 94 (s, 3H)、3. 47~3. 53 (s, 3H)、5. 59~5. 69 (w, 1H)、6. 15~6. 25 (w, 1H)

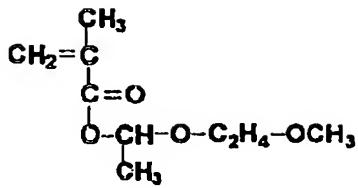
(合成例5)

メキシエトキシエチルメタクリレートの合成

【0033】

【化11】

13



【0034】合成例1と同様にして、但し、エチルビニルエーテルに代え、メトキシエチルビニルエーテル21.42g(0.21mol)を用いて単量体の合成を行った。その結果、メトキシエトキシエチルメタクリレートを36.3g(収率92%)を得た。

IR(液膜法) (cm⁻¹) : 2950, 2880
(νc-H) 1720 (νc=O)、1640
(νc=O)、1170 (νc-O)

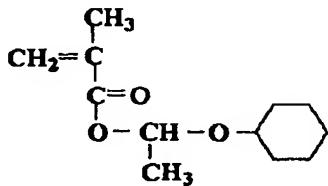
¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1.46~1.48 (m, 3H)、1.945~1.95 (s, 3H)、3.38~3.39 (s, 3H)、3.65~3.9 (m, 4H)、5.65~5.67 (w, 1H)、6.02~6.07 (m, 1H)
6.12~6.18 (w, 1H)

(合成例6)

シクロヘキシリルエチルメタクリレートの合成

【0035】

【化12】



【0036】合成例1と同様にして、但し、エチルビニルエーテルに代え、シクロヘキシリルビニルエーテル26.5g(0.21mol)を用いて単量体の合成を行った。その結果、シクロヘキシリルオキシエチルメタクリレート42.3g(収率95%)を得た。

IR(液膜法) (cm⁻¹) : 2950, 2880
(νc-H) 1720 (νc=O)、1640
(νc=O)、1170 (νc-O)

¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1.41~1.5 (s, 13H)、1.9~1.94 (s, 3H)、3.47~3.53 (s, 1H)、5.59~5.69 (w, 1H)、6.02~6.07 (s, 1H)、6.15~6.25 (w, 1H)

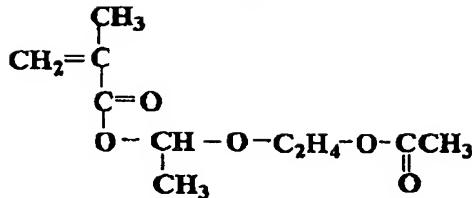
(合成例7)

アセトキシエトキシエチルメタクリレートの合成

【0037】

【化13】

14



【0038】塩化カルシウム乾燥管、等圧滴下ロート、温度計付き500ml用4つロフラスコに、2-クロロエチルビニルエーテル23.5g(0.3mol)、無水酢酸ナトリウム18.9g(0.23mol)、テトラブチルアンモニウムクロライド0.5g(0.0014mol)を入れ、攪拌しながら12時間還流加熱を行った。室温まで冷却後、ろ過により固体分を除いた後、減圧蒸留を行うことによりアセトキシエチルビニルエーテルを26.6g(収率87%)を得た。

【0039】得られたアセトキシエチルビニルエーテル19.5g(0.15mol)およびメタクリル酸15.5g(0.18mol)を塩化メチレンに溶解しp-トルエンスルホン酸ビリジン塩0.38g(0.002015mol)を加え、攪拌し完全に溶解した。室温で6時間放置後、2.5%水酸化ナトリウム3回、水で6回洗浄した後、硫酸マグネシウム上1晩乾燥した。硫酸マグネシウムをろ別後、エバポレーターにより溶媒を留去した。つづいて、残さを減圧蒸留することによりアセトキシエトキシエチルビニルエーテルを29.6g(収率93%) (b.p. 100~105°C/0.07mmHg) 得た。

IR(液膜法) (cm⁻¹) : 2950, 2880 (νc-H)、1720 (νc=O)、1640 (νc=O)、1170 (νc-O)

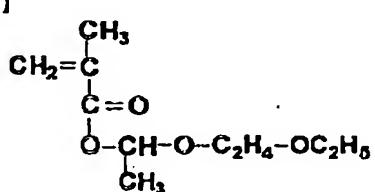
¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1.945~1.95 (s, 3H)、2.06~2.08 (s, 3H)、3.82~3.85 (t, 2H)、4.2~4.28 (t, 2H)、5.64~5.67 (s, 1H)、6.02~6.07 (m, 1H)
6.12~6.18 (s, 1H)

(合成例8)

エトキシエトキシエチルメタクリレートの合成

【0040】

【化14】



【0041】合成例7と同様にして、但し酢酸ナトリウムの代わりに、エタノールナトリウム塩を15.6g(0.23mol)用い合成を行った。その結果、その

結果、エトキシエトキシエチルメタクリレート 26.4

g (収率 88%)を得た。

IR (液膜法) (cm⁻¹) : 2950, 2880
(νc-H)、1720 (νc=O)、1640
(νc=c)、1170 (νc-O)

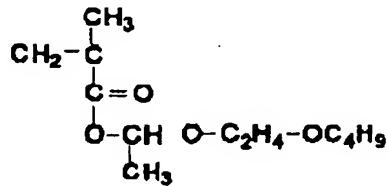
¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1.1~1.3 (s, 3H)、1.4~1.5 (s, 3H)、1.945~1.95 (s, 3H)、3.5~3.95 (t, 6H)、5.64~5.67 (s, 1H)、6.02~6.07 (m, 1H)、6.12~6.18 (s, 1H)

(合成例 9)

ブトキシエトキシエチルメタクリレートの合成

【0042】

【化15】



【0043】合成例 7 と同様にして、但し酢酸ナトリウム塩に代え、ブタノールナトリウム塩を 23 g (0.23 mol) 用い単量体の合成を行った。その結果、アダマンチルオキシエトキシエチルメタクリレート 41.7 g (収率 90%)を得た。

IR (液膜法) (cm⁻¹) : 2950, 2880 (νc-H)、1720 (νc=O)、1640 (νc=c)、1170 (νc-O)

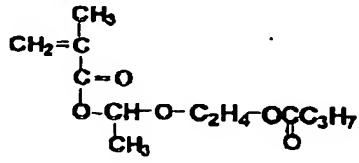
¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1.05~2.2 (m, 21H)、3.82~3.85 (t, 2H)、4.2~4.28 (t, 2H)、5.64~5.67 (s, 1H)、6.02~6.07 (m, 1H)、6.12~6.18 (s, 1H)

(合成例 10)

プロピルカルボニルオキシエトキシエチルメタクリレートの合成

【0044】

【化16】



【0045】合成例 6 と同様にして、但し酢酸ナトリウム塩に代え、酪酸ナトリウム塩を 25.3 g (0.23

mol) 用い単量体の合成を行った。その結果、プロピルカルボニルオキシエチルメタクリレート 32

g (収率 89%)を得た。

IR (液膜法) (cm⁻¹) : 2950, 2880 (νc-H)、1720 (νc=O)、1640 (νc=c)、1170 (νc-O)

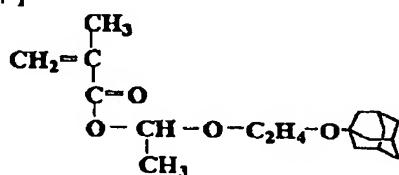
¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 0.98~1.2 (t, 3H)、1.5~1.95 (t, 3H)、1.945~1.95 (s, 3H)、2.06~1.08 (s, 3H)、3.82~3.85 (t, 2H)、4.2~4.28 (t, 2H)、5.64~5.67 (s, 1H)、6.02~6.07 (m, 1H)、6.12~6.18 (s, 1H)

(合成例 11)

アダマンチルオキシエトキシエチルメタクリレートの合成

【0046】

【化17】



【0047】合成例 6 と同様にして、但し酢酸ナトリウム塩に代え、1-アダマンチルアルコールナトリウム塩を 40.3 g (0.23 mol) 用い単量体の合成を行った。その結果、アダマンチルオキシエトキシエチルメタクリレート 41.7 g (収率 90%)を得た。

IR (液膜法) (cm⁻¹) : 2950, 2880 (νc-H)、1720 (νc=O)、1640 (νc=c)、1170 (νc-O)

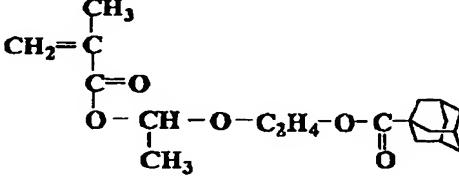
¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1.05~2.2 (m, 21H)、3.82~3.85 (t, 2H)、4.2~4.28 (t, 2H)、5.64~5.67 (s, 1H)、6.02~6.07 (m, 1H)、6.12~6.18 (s, 1H)

(合成例 12)

アダマンチルカルボニルオキシエチルメタクリレートの合成

【0048】

【化18】



【0049】合成例 6 と同様にして、但し酢酸ナトリウム塩に代え、1-アダマンチルカルボン酸ナトリウム塩

46.7 g (0.23 mol) を用い単量体の合成を行った。その結果、アダマンチルカルボニルオキシエトキシエチルメタクリレート 46.5 g (収率 9.2%)を得た。

IR (液膜法) (cm⁻¹) : 2950, 2880
(νc-H)、1720 (νc=O)、1640
(νc=c)、1170 (νc-o)

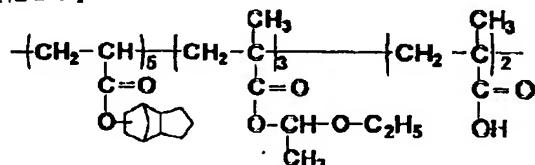
¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1.05~2.2 (m, 22H)、3.82~3.85 (t, 2H)、4.2~4.28 (t, 2H)、5.64~5.67 (w, 1H) 6.02~6.07 (m, 1H)、6.12~6.18 (w, 1H)

(実施例 1)

ポリ (トリシクロデシルアクリレート-エトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸) (組成比 5:3:2) の合成

【0050】

【化20】

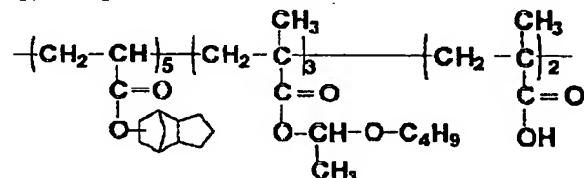


10 (実施例 2)

ポリ (トリシクロデシルアクリレート-ブトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸) (組成比 5:3:2) の合成

【0052】

【化20】



20

【0053】実施例 1 と同様にして、但しエトキシエチルメタクリレートの代わりにブトキシエチルメタクリレート (合成例 2 で得られた化合物) 11.7 g (0.0632 mol) を用い 3 元共重合体の合成を行った。その結果、ポリ (トリシクロデシルアクリレート-ブトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸) (白色粉末) を 20.5 g (収率 55%) 得た。

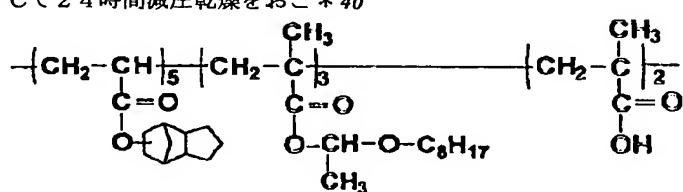
重量平均分子量 (ポリスチレン換算) 27600、分散度 2.29

IR (KBr 錠剤法) (cm⁻¹) : 2400~3500
(νo-H)、2950, 2880 (νc-H) 1722
(νc=O)、1660 (νc=O)、1170 (νc-o)
(実施例 3)

ポリ (トリシクロデシルアクリレート-オクチルオキシエチルメタクリレート-メタクリル酸) (組成比 5:3:2) の合成

【0054】

【化21】



30

【0051】三方活栓付き 300 mL ナス型フラスコ中にアルゴンガス雰囲気下で、乾燥テトラヒドロフラン 8.0 mL 中にトリシクロデシルアクリレート (FA-513A、日立化成製) 21.7 g (0.105 mol)、エトキシエチルメタクリレート (合成例 1 で得られた化合物) 10 g (0.063 mol)、メタクリル酸 3.63 g (0.042 mol) を溶解した。トリシクロデシルアクリレート、エトキシエチルメタクリレートおよびメタクリル酸の仕込み比は 5:3:2 とした。そこへ重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル 1.5 g (0.00915 mol) のテトラヒドロフラン溶液 3.0 mL を加え、60ないし 65°C で 1 時間加熱した。その後反応溶液を 1 リットルのリグロイン中に注加することで、再沈を 2 回繰り返した。析出した重合体の沈澱をろ集し、2 mmHg、40°C で 24 時間減圧乾燥をおこす。⁴⁰

【0055】実施例 1 と同様にして、但しエトキシエチルメタクリレートの代わりにオクチロキシエチルメタクリレート (合成例 3 で得られた化合物) 16.8 g (0.0632 mol) を用い 3 元共重合体の合成を行

50 った。その結果、ポリ (トリシクロデシルアクリレート-オクチルオキシエチルメタクリレート-メタクリル酸) (白色粉末) を 20 g (収率 4.8%) 得た。

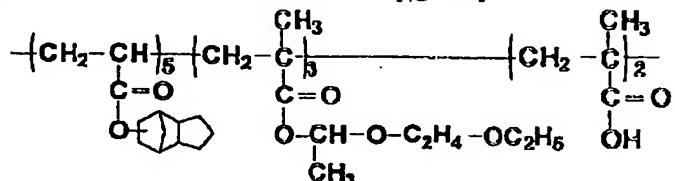
重量平均分子量 (ポリスチレン換算) 27600、分散度 2.29

21

た。その結果、ポリ(トリシクロデシルアクリレート-アセトキシエトキシエチルメタクリレート-メタメタクリル酸)を20g得た(収率51%)。

重量平均分子量(ポリスチレン換算)21000、分散度2.25

IR(KBr錠剤法)(cm⁻¹) : 2400-3500
(ν_{OH})、2950、2880(ν_{CH}) 1722*



【0065】実施例1と同様にして、但しエトキシエチルメタクリレートの代わりにエトキシエトキシエチルメタクリレート(合成例8で得られた化合物)14.5g(0.0632mol)を用い3元共重合体の合成を行った。その結果、ポリ(トリシクロデシルアクリレート-エトキシエトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸)を19.1g得た(収率51%)。

重量平均分子量(ポリスチレン換算)26600、分散度2.2

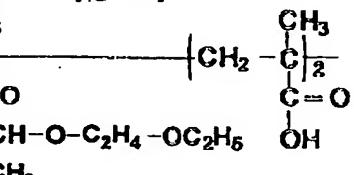
22

*(ν_{CH})、1660(ν_{CH})、1170(ν_{CH})
(実施例8)

ポリ(トリシクロデシルアクリレート-エトキシエトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸)(組成比5:3:2)の合成

【0064】

【化26】



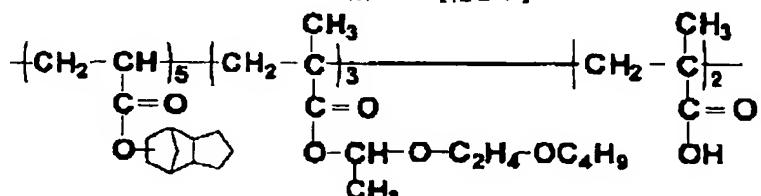
※IR(KBr錠剤法)(cm⁻¹) : 2400-3500
(ν_{OH})、2950、2880(ν_{CH}) 1722
(ν_{CH})、1660(ν_{CH})、1170(ν_{CH})
(実施例9)

ポリ(トリシクロデシルアクリレート-ブロピルカルボニルオキシエトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸)(組成比5:3:2)の合成

20 【0066】

【化27】

※



【0067】実施例1と同様にして、但しエトキシエチルメタクリレートの代わりにブロピルカルボニルオキシエトキシエチルメタクリレート(合成例9で得られた化合物)19.3g(0.0636mol)を用い3元共重合体の合成を行った。その結果、ポリ(トリシクロデシルアクリレート-ブロピルカルボニルオキシエトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸)を21.9g得た(収率55%)。

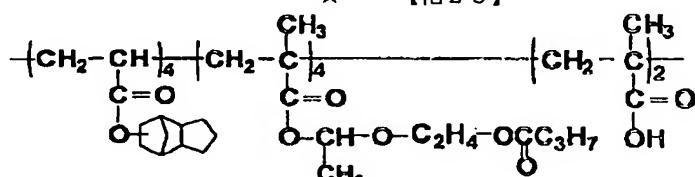
重量平均分子量(ポリスチレン換算)26600、分散度2.2

30★IR(KBr錠剤法)(cm⁻¹) : 2400-3500
(ν_{OH})、2950、2880(ν_{CH}) 1722
(ν_{CH})、1660(ν_{CH})、1170(ν_{CH})
(実施例10)

ポリ(トリシクロデシルアクリレート-ブロピルカルボニルオキシエトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸)(組成比4:4:2)の合成

【0068】

【化28】



【0069】実施例1と同様にして、但しトリシクロデカニルアクリレート3.4g(0.0166mol)、エトキシエチルメタクリレートの代わりにブロピルカルボニルオキシエトキシエチルメタクリレート(合成例10で得られた化合物)4g(0.0166mol)、メタクリル酸0.7g(0.0083mol)を用い3元

共重合体の合成を行った。その結果、ポリ(トリシクロデシルアクリレート-ブロピルカルボニルオキシエトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸)を4.86g得た(収率60%)。

重量平均分子量(ポリスチレン換算)27600、分散度2.29

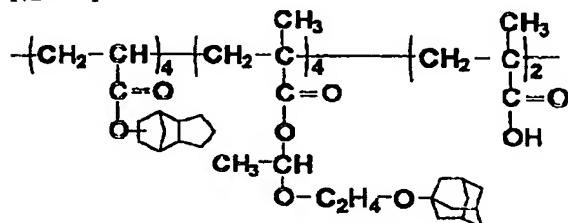
23

IR (KBr 錠剤法) (cm⁻¹) : 2400-3500
(ν_{OH})、2950、2880 (ν_{CH}) 1722
(ν_{C=O})、1660 (ν_{C=O})、1170 (ν_{C-O})
(実施例11)

ポリ(トリシクロデシルアクリレート-アダマンチルオキシエトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸)
(組成比4:4:2)の合成

【0070】

【化29】



【0071】実施例1と同様にして、但しトリシクロデカニルアクリレート3.4g (0.0166mol)、エトキシエチルメタクリレートの代わりにアダマンチルオキシエトキシエチルメタクリレート(合成例11で得られた化合物)5g (0.0166mol)、メタクリル酸0.7g (0.0083mol)を用い3元共重合体の合成を行った。その結果、ポリ(トリシクロデシルアクリレート-アダマンチルオキシエトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸)を5.4g得た(収率60%)。

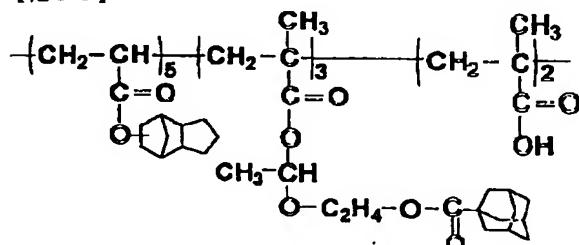
重量平均分子量(ポリスチレン換算)29500、分散度2.35

IR (KBr 錠剤法) (cm⁻¹) : 2400-3500
(ν_{OH})、2950、2880 (ν_{CH}) 1722
(ν_{C=O})、1660 (ν_{C=O})、1170 (ν_{C-O})
(実施例12)

ポリ(トリシクロデシルアクリレート-アダマンチルカルボニルオキシエトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸)(組成比5:3:2)の合成

【0072】

【化30】



(a) ポリ(トリシクロデカニルアクリレート-エトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸)(共重合比5:3:2)(実施例1で得られた高分子化合物)

0.99g

(b) N-ヒドロキシスクシミドトルエンスルホナート(光酸発生剤)

0.01g

10 10

【0073】実施例1と同様にして、但しエトキシエチルメタクリレートの代わりにアダマンチルカルボニルオキシエトキシエチルメタクリレート(合成例12で得られた化合物)19.3g (0.0636mol)を用い3元共重合体の合成を行った。その結果、ポリ(トリシクロデシルアクリレート-アダマンチルカルボニルオキシエトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸)を24g得た(収率55%)。

重量平均分子量(ポリスチレン換算)26600、分散度2.2

IR (KBr 錠剤法) (cm⁻¹) : 2400-3500
(ν_{OH})、2950、2880 (ν_{CH}) 1722
(ν_{C=O})、1660 (ν_{C=O})、1170 (ν_{C-O})

(実施例13) TGA(示差式熱分解装置)により実施例1~12で得られた高分子化合物および参考例1で合成したテトラヒドロピラニル基で保護した高分子化合物の熱分解点を測定した。その結果を表1に示す(但し、熱分解点は重量減少が5%の温度とした)。

【0074】

20 【表1】

高分子化合物	熱分解点
実施例1で得られた化合物	158°C
実施例2で得られた化合物	160°C
実施例3で得られた化合物	171°C
実施例4で得られた化合物	144°C
実施例5で得られた化合物	174°C
実施例6で得られた化合物	139°C
実施例7で得られた化合物	173°C
実施例8で得られた化合物	174°C
実施例9で得られた化合物	172°C
実施例10で得られた化合物	178°C
実施例11で得られた化合物	196°C
実施例12で得られた化合物	205°C
参考例1で得られた化合物	134°C

【0075】(実施例14)下記の組成からなるレジスト材料を調製した。以下の実験はイエローランプ下にておこなった。

40

(c) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒)

上記混合物を孔径 0.2 μm のテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。これを 3 インチシリコンウエハー上に上記レジスト材料をスピンドルコート塗布し、90°C、60 秒間ホットプレート上で加熱をおこない、0.5 μm の薄膜を形成した。窒素で充分バージされた密着型露光実験機中に成膜したウェハーを静置し、さらに石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通して Ar F エキシマレーザ光を照射した。その後すぐさま 90°C、60 秒間ホットプレート上でペークし、液温 23°C のアルカリ現像液 (0.048% のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイドを含有する水溶液) で 60 秒間浸漬法による現像をおこない、続けて 60 秒間純水でリーン処理をそれぞれおこなった。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られた。この実験において露光エネルギーが約 30 mJ *

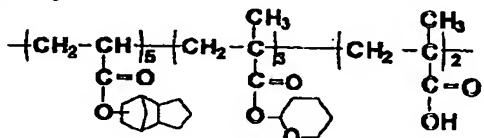
実施例	用いた高分子化合物	解像度	露光量
実施例 15	実施例 2 で得られた化合物	0.2 μm/L/S	30 mJ/cm ²
実施例 16	実施例 3 で得られた化合物	0.22 μm/L/S	31 mJ/cm ²
実施例 17	実施例 4 で得られた化合物	0.22 μm/L/S	25 mJ/cm ²
実施例 18	実施例 5 で得られた化合物	0.22 μm/L/S	28 mJ/cm ²
実施例 19	実施例 6 で得られた化合物	0.25 μm/L/S	25 mJ/cm ²
実施例 20	実施例 7 で得られた化合物	0.20 μm/L/S	33 mJ/cm ²
実施例 21	実施例 8 で得られた化合物	0.20 μm/L/S	35 mJ/cm ²
実施例 22	実施例 9 で得られた化合物	0.22 μm/L/S	40 mJ/cm ²
実施例 23	実施例 10 で得られた化合物	0.25 μm/L/S	33 mJ/cm ²
実施例 24	実施例 11 で得られた化合物	0.25 μm/L/S	50 mJ/cm ²
実施例 25	実施例 12 で得られた化合物	0.25 μm/L/S	32 mJ/cm ²

【0078】(参考例 1)

ポリ(トリシクロデカニルアクリレート-テトラヒドロピラニルメタクリレート-メタクリル酸)の合成

【0079】

【化31】



【0080】三方活栓付き 300 mL ナス型フラスコ中にアルゴンガス雰囲気下で、乾燥テトラヒドロフラン 80 mL 中にトリシクロデカニルアクリレート 1.4 g (0.068 mol)、テトラヒドロピラニルメタクリレート (公知の方法 [G. N. Taylor ら、ケミストリー・マテリアル (Chemistry Material) 第 3 (6) 卷、1031~1040 頁 (1991) により合成) 6.8 g (0.04 mol) およびメタクリル酸 2.32 g (0.027 mol) を溶解した。トリシクロデカニルアクリレート、テトラヒドロ

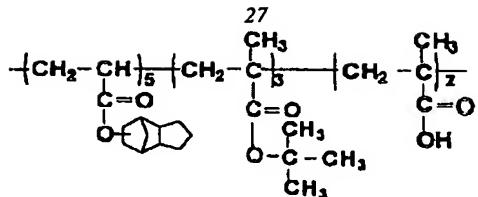
ピラニルメタクリレート、メタクリル酸の仕込み比は 5 : 3 : 2 とした。そこへ重合開始剤であるアソビスイソブチロニトリル 1.55 g (0.00915 mol) のテトラヒドロフラン溶液 30 mL を加え、60ないし 70°C で 1 時間加熱した。その後反応溶液を 1 リットルのヘキサン中に注加することで、再沈を 2 回繰り返した。析出した重合体の沈殿をろ集し、2 mmHg、40°C で 24 時間減圧乾燥をおこなうことにより、ポリ(トリシクロデカニルアクリレート-テトラヒドロピラニルメタクリレート-メタクリル酸)の白色粉末を 14.0 g 得た (収率 60%)。このときの共重合比は原料の仕込み比 (5 : 3 : 2) と同じであった。共重合比は ¹H-NMR 測定により求めた共重合比は原料の仕込み比と同じであった。ポリスチレン換算の重量平均分子量は 28000、分散度は 2.28 であった。

【0081】(参考例 2)

ポリ(トリシクロデカニルアクリレート-テトラヒドロピラニルメタクリレート-メタクリル酸)の合成

【0082】

【化32】



【0083】参考例1と同様に、但しテトラヒドロメタクリレートの代わりにtert-ブチルメタクリレート5.8g(0.04mol)を用いポリ(トリシクロデカニルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート)*10

(a) 参考例 1 で得られた高分子化合物
 (b) N-ヒドロキシスクシミドトル
 (c) プロピレングリコールモノメチル

上記混合物を0.2μmのテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。3インチシリコン基板上に上記レジスト材料をスピンドルコート塗布し、90℃、60秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚が0.7μmの薄膜を形成した。窒素で充分ページされた簡易露光実験機中に成膜したウェハーを静置した。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通してArFエキシマレーザ光を照射した。その後すぐさま90℃、60秒間ホットプレート上でベークし、液温23℃のアルカリ現像液(0.048重量部のテトラメチルアンモニウムヒドロ※

(a) 参考例2で得られた高分子化合物
(b) N-ヒドロキシスクシミドトル
(c) プロピレングリコールモノメチル

上記混合物を $0.2 \mu\text{m}$ のテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。3インチシリコンウエハー上に上記レジスト材料をスピンドルコート塗布し、 80°C 、60秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚が $0.5 \mu\text{m}$ の薄膜を形成し、窒素で充分ページされた密着型露光実験機中に成膜したウェハーを静置した。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通して ArF エキシマレーザ光を照射した。その後すぐさま 110°C 、60秒間ホットプレート上でベークし、液温 23°C のアルカリ現像液（2.3重量部のテトラメチルアンモニウム

*-メタクリル酸) の合成を行った。その結果、ポリ(トリシクロデカニルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-メタクリル酸) (共重合比 5:3:2) の白色粉末 13.9 g を得た (收率 63%)。

【0084】重量平均分子量は28000、分散度は2.28であった。

【0085】(参考例3) 下記の組成からなるレジスト材料を調製した。以下の実験はイエローランプ下にておこなった。

0. 99 g
0. 01 g
(溶媒)
4. 00 g

※オキサイドを含有する水溶液)で60秒間浸漬法による現像をおこない、続けて60秒間純水でリソス処理をそれぞれおこなった。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られた。この実験において露光エネルギーが約47.3mJ/cm²のとき0.25μmラインアンドスペースの解像性が得られた。しかし、パターンにはレジストのこりが見られた。

20 $/\text{cm}^2$ のとき 0.25 μm ラインアンドスペースの解像性が得られた。しかし、パターンにはレジストのこりが見られた。

【0086】(参考例4) 下記の組成からなるレジスト材料を調製した。以下の実験はイエローランプ下にておこなった。

0.99g
(発生剤)
0.01g
(媒)
4.00g

ヒドロオキサイドを含有する水溶液) で 60 秒間浸漬法による現像をおこない、続けて 30 秒間純水でリ ns 处理をそれぞれおこなった。この結果、微細パターンを形成できなかつた。

【0087】
【発明の効果】以上に説明したことから明らかなように、本発明の高分子化合物は、熱安定性に優れており、また酸に対する分解反応効率が高い。この高分子化合物を含有する感光性樹脂組成物は高解像性を有しているためスカムがない非常に微細なパターンを得ることができ

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
H 0 1 L 21/027

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H O 1 L 21/30

502R

5 6 9 F

(72) 発明者 長谷川 悅雄
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)7月27日

【公開番号】特開平9-221526

【公開日】平成9年(1997)8月26日

【年通号数】公開特許公報9-2216

【出願番号】特願平8-309742

【国際特許分類第6版】

C08F 220/28 MMB

220/06 MLR

220/18 MMC

C09D 133/14 PFY

G03F 7/039 501

H01L 21/027

【F I】

C08F 220/28 MMB

220/06 MLR

220/18 MMC

C09D 133/14 PFY

G03F 7/039 501

H01L 21/30 502 R

569 F

【手続補正書】

【提出日】平成10年6月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

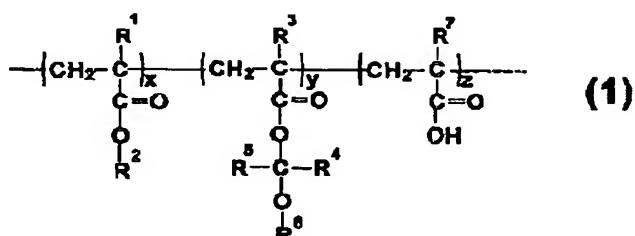
【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】一般式(1)で表される構造を有する高分子化合物。

【化1】



(上式において、R¹、R³、R⁷は水素原子あるいはメチル基、R²は炭素数7～13の有橋環式炭化水素基、R⁴は水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基、R⁵は炭素数1～2の炭化水素基、R⁶は炭素数1～12のアルコキシ基あるいは炭素数1～13のアシル基に置換されたあるいは無置換の炭素数1～12の炭化水素基、x+y+z=1、xは0.1～0.9、yは0.1～0.7、zは0～0.7を表す。また、高分子化合物の重量平均分子量は1000～1000000である。)

る。)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

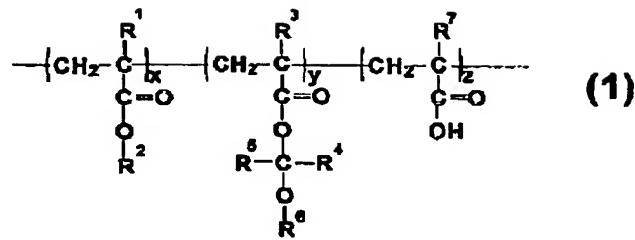
【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【化3】



【手続補正書】

【提出日】平成10年7月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項3】基板上に請求項2の感光性樹脂組成物を使用して薄膜を形成し、180nm～220nmの波長の光で露光、現像過程を経てパターニングを行うことを特

徴とするパターン形成方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】露光光がArFエキシマレーザ光であることを特徴とする請求項3に記載のパターン形成方法。